

## **PROCEDE DE DEPÔT D'OXYDE DE TITANE PAR SOURCE PLASMA**

5           La présente invention est relative à un procédé de dépôt d'un revêtement à base d'oxyde de titane à propriétés photocatalytiques sur un substrat, notamment transparent. Elle vise également le substrat ainsi obtenu.

          On connaît des substrats à base verrière, céramique ou vitrocéramique, plus particulièrement en verre, notamment transparents, que l'on munit de  
10 revêtements à propriétés photocatalytiques, en vue de fabriquer des vitrages d'applications diverses, comme les vitrages utilitaires, vitrages pour véhicules ou pour bâtiments.

          Les propriétés photocatalytiques conférées au substrat en raison du revêtement à base d'oxyde de titane confèrent à ce dernier une fonction d'anti-  
15 salissures. Plus particulièrement, le substrat conserve dans le temps des propriétés d'aspect et de surface, qui permettent notamment d'espacer les nettoyages et/ou d'améliorer la visibilité, en parvenant à éliminer au fur et à mesure les salissures se déposant progressivement à la surface du substrat, notamment les salissures d'origine organique comme les traces de doigts ou des  
20 produits organiques volatils présents dans l'atmosphère, ou même des salissures du type buée.

          On rappellera que ce nettoyage résulte du fait que certains matériaux semi-conducteurs, à base d'oxyde métallique, comme par exemple l'oxyde de titane, sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate (dans le  
25 visible et/ou dans l'ultraviolet), à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques : on parle en général de matériaux « photocatalytiques » ou encore « photo-réactifs ».

          Parmi les procédés couramment utilisés pour déposer un tel revêtement on connaît de nombreuses techniques :

- 30           • par décomposition de précurseurs d'oxydes métalliques comme par exemple du titane (techniques de pyrolyse : pyrolyse liquide, pyrolyse de poudre, pyrolyse en phase vapeur dite CVD (Chemical Vapor Deposition), techniques associées au sol-gel : trempé ou dipping, cell-coating, ...),
- 35           • par une technique sous vide (pulvérisation cathodique réactive ou non).

La première technique de décomposition par pyrolyse, qui est économique, offre des résultats satisfaisants mais souffre d'un manque de flexibilité. En effet, la décomposition des précurseurs à lieu directement au niveau de la ligne du float, et toute modification quant à la nature du substrat (composition, propriété) sur lequel est déposé le revêtement impose nécessairement une adaptation lente des conditions de chargement en matière première du float. Par ailleurs, on peut noter au titre des inconvénients de cette technique de dépôt, une certaine difficulté quant au contrôle des températures de surface et des températures des moyens d'injection des précurseurs (buse), les hautes températures étant l'un des paramètres les plus fondamentaux à l'obtention d'un revêtement d'oxyde de titane possédant des propriétés photocatalytiques optimales. De plus, en raison du traitement thermique, le dépôt ne peut être effectué que sur des substrats peu sensibles à la température (par exemple en matière plastique).

La seconde technique évoquée précédemment, dite de dépôt sous vide (à l'aide d'une ligne magnétron par exemple), nécessite obligatoirement une phase de traitement thermique du revêtement d'oxyde de titane préalablement déposé sous vide afin de permettre l'obtention d'une phase cristallographique adéquate. Cette chauffe est difficile à mettre en œuvre directement au sein du magnétron qui est sous vide et il convient alors d'effectuer une opération de reprise en dehors de l'enceinte de dépôt. En effet, pour que ce dernier possède des propriétés photocatalytiques, il convient que l'oxyde de titane se présente sous une forme cristallisée anatase, sous forme rutil ou sous forme d'un mélange d'anatase, de rutil, de brookite avec un taux de cristallisation d'au moins 25%, notamment d'environ 30 à 80%, notamment près de la surface, (la propriété étant plutôt une propriété de surface). (On comprend par taux de cristallisation la quantité en poids de  $\text{TiO}_2$  cristallisé par rapport à la quantité en poids totale de  $\text{TiO}_2$  dans le revêtement).

L'invention a alors pour but la mise au point d'un procédé de dépôt de revêtements photo-catalytiques sur substrat, qui présentent un effet « anti-salissures » marqué vis-à-vis du substrat et que l'on puisse fabriquer de manière industrielle, qui ne possède pas les inconvénients des techniques précédemment mentionnées.

De manière toute à fait surprenante les inventeurs ont découvert qu'il était possible d'utiliser la technique dite du PECVD pour (Plasma Enhanced Chemical

Vapor Deposition) pour déposer un revêtement photocatalytique sur un substrat verrier ou non.

Cette technique particulière est connue pour déposer de l'oxyde de titane pour des applications de guide d'onde (US5295220), ou pour des applications de piégeage de produit de fission (FR2695507).

L'invention a pour donc pour objet un procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement à base de matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques, notamment d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques de manière à conférer des propriétés photocatalytiques audit revêtement qui se caractérise en ce qu'on dépose le revêtement à propriété photocatalytique par dépôt chimique en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de gaz comprenant au moins un précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, le dépôt étant assisté par une source plasma.

Grâce à ces dispositions et notamment à l'utilisation d'une source de plasma pour dissocier le précurseur d'oxyde métallique, il est possible d'obtenir un revêtement photocatalytique qui n'impose pas nécessairement de traitement thermique à haute température (au delà de 300- 350°C) pour révéler les propriétés recherchées, pendant ou ultérieurement au dépôt et qui en outre est d'une grande flexibilité, les conditions de dépôt optimales n'étant plus tributaires de la présence d'une source de chaleur à proximité (float).

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on injecte, parallèlement au mélange contenant le précurseur, au moins un gaz vecteur ou un mélange de gaz vecteurs choisi parmi l'air, l'azote, l'hélium, l'argon.
- On incorpore au mélange de gaz un agent oxydant ou un mélange d'agents oxydants
- On incorpore au mélange de gaz un agent réducteur ou un mélange d'agents réducteurs
- la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression réduite.
- la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression atmosphérique.

- On dépose préalablement au revêtement à propriété photocatalytique au moins une sous couche permettant d'apporter une autre fonctionnalité audit revêtement à propriété photocatalytique et/ou de renforcer lesdites propriétés dudit revêtement.
- 5 - On incorpore au mélange gazeux comprenant au moins le précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, 10 de zirconium, vanadium, antimoine, zinc, tungstène, cobalt, nickel, d'aluminium, ces oxydes pouvant être mixtes ou dopés.
- On réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat au sein même de la décharge de plasma.
- On réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le 15 substrat hors de la décharge de plasma.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise également un substrat obtenu selon le procédé précédemment mentionné, ainsi que ses variantes.

Ce substrat à base verrière, céramique ou vitro-céramique, ou plastique muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à 20 propriété photo-catalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, se caractérise en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme anatase, sous forme rutile, de brookite ou sous forme d'un mélange d'anatase, de rutile, de brookite.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut 25 éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- l'oxyde de titane cristallisé est sous forme de cristallites de taille moyenne comprise entre 0,5 et 60 nm, de préférence 1 à 50.
- le revêtement comporte également un matériau minéral, notamment 30 sous forme d'un oxyde ou mélange d'oxydes amorphe ou partiellement cristallisé du type oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde d'étain, oxyde de zirconium, oxyde d'aluminium, oxyde de vanadium, d'antimoine, de zinc, de tungstène, de cobalt, de nickel, ces oxydes pouvant être mixtes ou dopés.

- 5       - le revêtement comprend des additifs aptes à étendre le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, notamment en augmentant la bande d'absorption du revêtement et/ou en augmentant le nombre de porteurs de charges par dopage du réseau cristallin de l'oxyde ou par dopage de surface du revêtement et/ou en augmentant rendement et cinétique des réactions photocatalytiques en recouvrant au moins une partie du revêtement par un catalyseur.
- 10       - le réseau cristallin de l'oxyde de titane est dopé, notamment par au moins un des éléments métalliques ou non métalliques,
- 10       - l'épaisseur du revêtement est comprise entre 5 nm et 1 micron, de préférence de 5 à 100 nm
- 15       - l'activité photocatalytique du revêtement est d'au moins  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  mesurée à l'aide du test TAS
- 15       - la rugosité RMS du revêtement photocatalytique est comprise entre 2 et 20 nm, notamment entre 5 et 20 nm.
- 20       - la réflexion lumineuse du revêtement photocatalytique est inférieure à 30 %, de préférence inférieure ou égale à 20 %, avec une couleur neutre.
- 20       - l'absorption du revêtement photocatalytique est inférieure à 10 % de préférence inférieure à 5 %
- 25       - il est disposé sous le revêtement à propriété photocatalytique au moins une couche mince à fonction anti-statique, thermique, optique, ou faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat .
- 25       - la couche mince à fonction anti-statique, éventuellement à polarisation contrôlée, et/ou thermique et/ou optique est à base de matériau conducteur du type métal ou du type oxyde métallique dopé tel que ITO,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ,  $\text{ZnO:In}$ ,  $\text{ZnO:F}$ ,  $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{ZnO:Sn}$  ou oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène comme  $\text{SnO}_{2-x}$  ou  $\text{ZnO}_{2-x}$  avec  $x < 2$ .
- 30       - la couche mince à fonction optique est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat, notamment choisi(s) parmi les oxydes suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ou à base d'oxycarbure ou oxynitride de silicium, ou éventuellement à base d'un mélange d'un

matériau à haut indice de réfraction avec un matériau à bas indice de réfraction ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ....)

- la couche mince ou multicouche à fonction de barrière aux alcalins est par exemple à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, d' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$  ou  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de nitrure d'aluminium, de nitrure de silicium.
- le substrat est transparent, plat ou bombé.
- le substrat est un substrat verrier.
- le substrat est à un substrat à base de polymère, notamment PMMA, de polycarbonate, de PEN

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci vise un vitrage « anti-salissures et/ou anti-buée », monolithique, multiple du type double-vitrage ou feuilleté incorporant le substrat tel que précédemment décrit en vue de la fabrication « d'un vitrage auto-nettoyant », anti-buée et/ou anti-salissures, du type salissures organiques et/ou minérales, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière ou latéraux d'automobile, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrines, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision, vitrages à absorption variable commandée électriquement...

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante d'une de ses formes de réalisation, donnée à titre d'exemple non limitatif.

Selon un mode préféré de réalisation, on se propose de déposer sur un substrat transparent à base verrière, céramique ou vitrocéramique, notamment en verre, ou un substrat à base de polymère, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriété photo-catalytique comportant par exemple de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé. L'oxyde de titane est cristallisé de préférence « in situ », lors de la formation du revêtement sur le substrat. Selon l'invention, on dispose en outre sous ce revêtement au moins une couche mince faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat.

L'oxyde de titane fait en effet partie des semi-conducteurs qui, sous l'action de la lumière dans le domaine visible ou des ultraviolets, dégradent des produits

organiques qui se déposent à leur surface. Choisir l'oxyde de titane pour fabriquer un vitrage à effet « anti-salissures » est donc particulièrement indiqué, et ce d'autant plus que cet oxyde présente une bonne résistance mécanique et chimique : pour être efficace longtemps, il est évidemment important que le revêtement conserve son intégrité, alors même qu'il se trouve directement exposé à de nombreuses agressions, notamment lors du montage du vitrage sur chantier (bâtiment) ou sur ligne de production (véhicule), ce qui implique des manipulations répétées par des moyens de préhension mécaniques ou pneumatiques, et également une fois le vitrage en place, avec des risques d'abrasion (essuie-glace, chiffon abrasif) et de contact avec des produits chimiques agressifs (polluants atmosphériques du type  $\text{SO}_2$ , produit d'entretien, ...).

On a également pu observer, notamment dans le cas d'une cristallisation sous forme anatase, que l'orientation des cristaux de  $\text{TiO}_2$  croissant sur le substrat avait une influence sur les performances photo-catalytiques de l'oxyde : il existe une orientation privilégiée (1,1,0) qui favorise nettement la photocatalyse.

La fabrication du revêtement est opérée de manière à ce que l'oxyde de titane cristallisé qu'il contient se trouve sous forme de « cristallites », au moins près de la surface, c'est-à-dire de monocristaux, ayant une taille moyenne comprise entre 0,5 et 100 nm, de préférence 1 à 50 nm. C'est en effet dans cette gamme de dimension que l'oxyde de titane semble avoir un effet photocatalytique optimal, vraisemblablement parce que les cristallites de cette taille développent une surface active importante.

Le revêtement peut comporter également, outre l'oxyde de titane cristallisé, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, de zirconium ou d'aluminium. Ce matériau minéral peut aussi participer à l'effet photocatalytique de l'oxyde de titane cristallisé, en présentant lui-même un certain effet photocatalytique, même faible par rapport à celui du  $\text{TiO}_2$  cristallisé, ce qui est le cas de l'oxyde d'étain ou de l'oxyde de titane amorphe.

Une couche d'oxyde « mixte » combinant ainsi de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé à au moins un autre oxyde peut être intéressante sur le plan optique, tout particulièrement si l'autre ou les autres oxydes sont choisis d'indice inférieur à celui du  $\text{TiO}_2$  : en abaissant l'indice de réfraction «

global » du revêtement, on peut jouer sur la réflexion lumineuse du substrat muni du revêtement, notamment abaisser cette réflexion. C'est le cas si, par exemple, on choisit une couche en  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dont un mode d'obtention est décrit dans le brevet EP-0 465 309, ou en  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Il est nécessaire, bien sûr, que le revêtement contienne cependant une teneur en  $\text{TiO}_2$  suffisante pour conserver une activité photocatalytique notable et que  $\text{TiO}_2$  reste cristallisé. On considère, ainsi, qu'il est préférable que le revêtement contienne au moins 40% en poids, notamment au moins 50% en poids de  $\text{TiO}_2$  par rapport au poids total d'oxyde(s) dans le revêtement.

10 Pour amplifier l'effet photocatalytique de l'oxyde de titane du revêtement selon l'invention, on peut tout d'abord augmenter la bande d'absorption du revêtement, en incorporant au revêtement d'autres éléments notamment métalliques et à base de cadmium, d'étain, de tungstène, de zinc, de cérium, ou de zirconium, éventuellement dopés ainsi que des éléments non métalliques.

15 On peut aussi augmenter le nombre de porteurs de charge par dopage du réseau cristallin de l'oxyde de titane, en y insérant au moins un des éléments métalliques suivants : niobium, tantale, fer, bismuth, cobalt, nickel, cuivre, ruthénium, cérium, molybdène., ou des éléments non métalliques (azote, carbone fluor)

20 De manière tout à fait surprenante, le revêtement présente en fait non pas une propriété mais deux, dès qu'il est exposé à un rayonnement adéquat comme dans le domaine du visible et/ou les ultraviolets, tel qu'un rayonnement solaire : par la présence d'oxyde de titane photocatalytique, comme déjà vu, il favorise la disparition progressive, au fur et à mesure de leur accumulation, de salissures d'origine organique, en provoquant leur dégradation par un processus d'oxydation radicalaire. Les salissures minérales ne sont, elles, pas dégradées par ce processus : elles restent donc sur la surface, et, à part certaines cristallisations, elles sont en partie facilement évacuées puisqu'elles n'ont plus de raison d'adhérer à la surface, les agents organiques collants étant dégradés par photocatalyse.

30 Mais le revêtement de l'invention, s'auto-nettoyant en permanence, présente également de préférence une surface extérieure à caractère hydrophile et/ou oléophile prononcé, ce qui induit trois effets très avantageux :



- un caractère hydrophile permet un mouillage parfait de l'eau qui peut se déposer sur le revêtement. Quand un phénomène de condensation de l'eau se produit, au lieu d'un dépôt de gouttelettes d'eau sous forme de buée gênant la visibilité, on a en fait un mince film continu d'eau qui se forme à la surface du revêtement et qui est tout à fait transparent. Cet effet « anti-buée » est notamment démontré par la mesure d'un angle de contact à l'eau inférieur à 5° après exposition à la lumière, et,
- après ruissellement d'eau, de pluie notamment, sur une surface non traitée par une couche photocatalytique, de nombreuses gouttes d'eau de pluie restent accrochées sur la surface et laissent, une fois évaporées, des traces inesthétiques et gênantes, d'origine principalement minérale. En effet, une surface exposée à l'air ambiant se recouvre rapidement d'une couche de salissure qui limite son mouillage par l'eau. Ces salissures viennent s'ajouter aux autres salissures, notamment minérales (cristallisations, ...) apportées par l'atmosphère dans laquelle baigne le vitrage. Dans le cas d'une surface photoréactive, ces salissures minérales ne sont pas directement dégradées par photocatalyse. En fait, elles sont en très grande partie éliminées grâce au caractère hydrophile induit par l'activité photocatalytique. Ce caractère hydrophile provoque en effet un étalement parfait des gouttes de pluie. Les traces d'évaporation ne sont donc plus présentes. De plus, les autres salissures minérales présentes sur la surface sont lavées, ou redissoutes dans le cas de cristallisation, par le film d'eau et donc en grande partie évacuées. On obtient un effet « anti-salissure minérale » notamment induit par la pluie,
- conjointement à un caractère hydrophile, le revêtement peut aussi présenter un caractère oléophile, permettant le « mouillage » des salissures organiques qui, comme pour l'eau, tendent alors à se déposer sur le revêtement sous forme d'un film continu moins visible que des « taches » bien localisées. On obtient ainsi un effet « anti-salissures organiques » qui s'opère en deux temps : dès qu'elle se dépose sur le revêtement, la salissure est déjà peu visible. Ensuite, progressivement, elle disparaît par dégradation radicalaire amorcée par photo-catalyse.

Le revêtement peut être choisi de surface plus ou moins lisse. Une certaine rugosité peut être recherchée :

- elle permet de développer une surface photocatalytique active plus grande et donc elle induit une plus grande activité photocatalytique,
- 5       • elle a une influence directe sur le mouillage. La rugosité exalte en effet les propriétés de mouillage. Une surface lisse hydrophile sera encore plus hydrophile une fois rendue rugueuse. On comprend par «rugosité» ici, aussi bien la rugosité de surface, que la rugosité induite par une porosité de la couche ou de la sous couche dans au moins une partie
- 10       de son épaisseur.

Les effets précédents seront d'autant plus marqués que le revêtement est poreux et rugueux, d'où un effet superhydrophile des surfaces photoréactives rugueuses. Cependant, trop prononcée, la rugosité peut être pénalisante en favorisant l'incrustation, l'accumulation des salissures et/ou en faisant apparaître

15       un niveau de flou inacceptable optiquement.

Il s'est ainsi avéré intéressant d'adapter le mode de dépôt des revêtements à base de  $\text{TiO}_2$  de manière à ce qu'ils présentent une rugosité d'environ 2 à 20 nm, de préférence de 5 à 15 nm, cette rugosité étant évaluée par microscopie à force atomique, par mesure de la valeur de l'écart quadratique moyen (dit Root

20       Mean Square ou RMS en anglais) sur une surface de 1 micromètre carré. Avec de telles rugosités, les revêtements présentent un caractère hydrophile se traduisant par un angle de contact à l'eau pouvant être inférieur à  $1^\circ$ . On a également constaté qu'il était avantageux de favoriser une certaine porosité dans l'épaisseur du revêtement. Ainsi, si le revêtement n'est constitué que de  $\text{TiO}_2$ , il présente de

25       préférence une porosité de l'ordre de 65 à 99%, notamment de 70 à 90%, la porosité étant définie ici de manière indirecte par le pourcentage de la densité théorique du  $\text{TiO}_2$ , qui est d'environ 3,8.

L'épaisseur du revêtement selon l'invention est variable, elle est de préférence comprise entre 5 nm et 1 micron, de préférence entre 5 et 100 nm,

30       notamment entre 10 et 80 nm, ou entre 15 et 50 nm. En fait, le choix de l'épaisseur peut dépendre de différents paramètres, notamment de l'application envisagée du substrat du type vitrage, ou encore de la taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$  dans le revêtement ou de la présence d'alcalins en forte proportion dans le substrat.

On peut aussi envisager un empilement de couches « anti-reflets » alternant des couches minces à haut et bas indices, le revêtement selon l'invention constituant la dernière couche de l'empilement. Dans ce cas, il est préférable que le revêtement soit d'indice de réfraction relativement peu élevé, ce qui est le cas quand il est constitué d'un oxyde mixte de titane et de silicium.

La couche à fonction anti-statique et ou thermique (chauffante en la munissant d'amenées de courant, bas-émissive, anti-solaire, ...) peut notamment être choisie à base d'un matériau conducteur du type métal, comme l'argent, ou du type oxyde métallique dopé comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO, l'oxyde d'étain dopé avec un halogène du type fluor  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , ou avec de l'antimoine  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , ou de l'oxyde de zinc dopé à l'indium  $\text{ZnO:In}$ , au fluor  $\text{ZnO:F}$ , à l'aluminium  $\text{ZnO:Al}$  ou à l'étain  $\text{ZnO:Sn}$ . Il peut aussi s'agir d'oxydes métalliques sous-stoechiométriques en oxygène, comme  $\text{SnO}_{2-x}$  ou  $\text{ZnO}_{2x}$  avec  $x < 2$ .

La couche à fonction anti- statique a de préférence une valeur de résistance carrée de 20 à 1000 ohms/carré. On peut prévoir de la munir d'amenées de courant afin de la polariser (tensions d'alimentation par exemple comprises entre 5 et 100V). Cette polarisation contrôlée permet notamment de lutter contre le dépôt de poussières de taille de l'ordre du millimètre susceptibles de se déposer sur le revêtement, notamment des poussières sèches adhérentes que par effet électro-statique : en inversant brutalement la polarisation de la couche, on « éjecte » ces poussières.

La couche mince à fonction optique peut être choisie afin de diminuer la réflexion lumineuse et/ou rendre plus neutre la couleur en réflexion du substrat. Elle présente dans ce cas, de préférence, un indice de réfraction intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat et une épaisseur optique appropriée, et peut être constituée d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes du type oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$ , oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , oxycarbure ou oxynitride de silicium. Pour obtenir une atténuation maximale de la couleur en réflexion, il est préférable que cette couche mince présente un indice de réfraction proche de la racine carrée du produit des carrés des indices de réfraction des deux matériaux qui l'encadrent, c'est-à-dire le substrat et le revêtement selon l'invention. Parallèlement, il est avantageux de choisir son épaisseur optique (c'est-à-dire le produit de son épaisseur géométrique et de son indice de

réfraction) voisine de  $\lambda/4$ ,  $\lambda$  étant approximativement la longueur d'onde moyenne dans le visible, notamment d'environ 500 à 550 nm.

La couche mince à fonction de barrière aux alcalins peut être notamment choisie à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, en  
5 oxyde d'aluminium contenant du fluor  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$ , ou encore en nitrure d'aluminium ou encore à base de  $\text{SnO}_2$ . En fait, elle s'est avérée utile quand le substrat est en verre, car la migration d'ions sodium dans le revêtement selon l'invention peut, dans certaines conditions, en altérer les propriétés photocatalytiques.

La nature du substrat ou de la sous-couche a en outre un intérêt  
10 supplémentaire : elle peut favoriser la cristallisation de la couche photocatalytique que l'on dépose, notamment dans le cas du dépôt CVD assisté par une source plasma, de préférence à pression réduite, voire de manière encore plus préférentielle à pression atmosphérique (appelée en anglais APPECVD (Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

15 Toutes ces couches minces optionnelles peuvent, de manière connue, être déposées par des techniques sous vide du type pulvérisation cathodique ou par d'autres techniques du type décomposition thermique telles que les pyrolyses en phase solide, liquide ou gazeuse. Chacune des couches prémentionnées peut cumuler plusieurs fonctions, mais on peut aussi les superposer.

20 L'invention a également pour objet les vitrages « anti-salissures » (salissures organiques et/ou minérales) et/ou « anti-buée », qu'ils soient monolithiques, multiples isolants du type double-vitrage ou feuilletés, et qui incorporent les substrats revêtus précédemment décrits.

L'invention vise donc la fabrication de produits verriers, céramiques ou vitro-  
25 céramiques, et tout particulièrement la fabrication de vitrages « auto-nettoyants ». Ceux-ci peuvent avantageusement être des vitrages de bâtiment, comme des double-vitrages (on peut alors disposer le revêtement « côté extérieur » et/ou « côté intérieur », c'est-à-dire en face 1 et/ou en face 4).

Cela s'avère tout particulièrement intéressant pour les vitrages peu  
30 accessibles au nettoyage et/ou qui ont besoin d'être nettoyés très fréquemment, comme des vitrages de toiture, des vitrages d'aéroports, ... Il peut aussi s'agir de vitrages pour véhicules où le maintien de la visibilité est un critère essentiel de sécurité. Ce revêtement peut ainsi être disposé sur des pare-brise, latéraux ou lunettes arrière de voiture, notamment sur la face des vitrages tournée vers

l'intérieur de l'habitacle. Ce revêtement peut alors éviter la formation de buée, et/ou supprimer les traces de salissures du type trace de doigts, nicotine ou matériau organique du type plastifiant volatil « relargué » par le plastique habillant l'intérieur de l'habitacle, notamment celui du tableau de bord (relargage connu  
5 parfois sous le terme anglais de « fogging »).

D'autres véhicules tels qu'avions ou trains peuvent aussi trouver intérêt à utiliser des vitrages munis du revêtement de l'invention.

Nombre d'autres applications sont possibles, notamment pour les verres d'aquarium, les vitrines de magasin, les serres, les vérandas, les verres utilisés  
10 dans l'ameublement intérieur ou le mobilier urbain, mais aussi les miroirs, les écrans de télévision, le domaine de la lunetterie ou tout matériau d'architecture du type matériau de façade, de bardage, de toiture tel que des tuiles

L'invention permet ainsi de fonctionnaliser ces produits connus, en leur conférant des propriétés anti-ultraviolet, anti-salissure, bactéricide, anti-reflet, anti-  
15 statique, anti-microorganisme, ...

Une autre application intéressante du revêtement selon l'invention consiste à l'associer à un vitrage à absorption variable commandée électriquement du type vitrage électrochrome, photovoltaïque, vitrage à cristaux liquides éventuellement avec colorant dichroïque, vitrage à système de particules suspendues, vitrage  
20 viologène... Tous ces vitrages étant constitués en général d'une pluralité de substrats transparents entre lesquels sont disposés les éléments « actifs », on peut alors avantageusement disposer le revêtement sur la face extérieure d'au moins un de ces substrats.

Notamment dans le cas d'un vitrage électrochrome, lorsque ce dernier est à  
25 l'état coloré, son absorption conduit à un certain échauffement en surface, ce qui, de fait, est susceptible d'accélérer la décomposition photocatalytique des substances carbonées se déposant sur le revêtement selon l'invention. Pour plus de détails sur la structure d'un vitrage électrochrome, on se reportera avantageusement à la demande de brevet EP-A-0 575 207 décrivant un double  
30 vitrage feuilleté électrochrome, le revêtement selon l'invention pouvant, de préférence, être disposé en face 1.

Ce revêtement d'oxyde métallique est donc réalisé à l'aide de la technique dite APPECVD qui consiste au dépôt chimique en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de gaz comprenant au moins un précurseur organométallique

et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique (oxyde de titane par exemple dans notre cas), le dépôt étant assisté par une source plasma.

Le matériau semi-conducteur photocatalytique choisi est de l'oxyde de titane. Il en existe d'autres qui peuvent être utilisés. On pourra se reporter au  
5 brevet de la demanderesse (FR2738813). Le matériau semi-conducteur peut être dopé (N, F, Pt, Pd, Métaux...) pour améliorer ses performances photocatalytiques ou adapter le gap optique et ainsi être adapté à différentes longueurs d'onde du spectre solaire (UV, visible).

Le mélange gazeux utilisé incorpore un précurseur organométallique et/ou  
10 un halogénure de métaux. Pour l'oxyde de titane, on peut citer  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiPT}$ , éthoxyde (butoxide....) de Ti, diisopropoxide bis(acétylacétonate) de Ti, Titanium (III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate).

Ce mélange gazeux peut incorporer également au moins un oxydant ou un mélange d'oxydants (air,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , organique : alcool, ester....) ou au moins  
15 un réducteur ou un mélange de réducteur ( $\text{H}_2$ , hydrocarbures...) et le gaz vecteur utilisé est de l'air, l'azote, l'hélium ou l'argon ou un mélange de ces gaz. De préférence, il sera principalement constitué d'hélium et/ou d'azote et/ou d'argon.

Pour les dopants ou les dépôts mixtes, on peut utiliser les mêmes gammes de précurseurs (organométalliques / halogénures) pour les métaux. Pour le fluor,  
20 on utilisera par exemple l'acide trifluoroacétique (TFA), le HF,  $\text{NF}_3$ ... Pour l'azote, on peut utiliser  $\text{NH}_3$  ou des amines (primaires, secondaires ou tertiaires). On peut aussi utiliser des précurseur contenant à la fois le titane et le dopant (par ex : Tétrakisdiethylamino titane, Tétrakisdimethylamino titane ou tetrachlorodiamminotitanium...)

Le mélange gazeux réactionnel est alors dissocié, par une source plasma,  
25 soit directement au sein du plasma, soit de manière déportée, soufflée (de manière indirecte). L'oxyde métallique à propriété photocatalytique se dépose de manière continue et uniforme en au moins une partie de l'une au moins des faces du substrat. Le substrat et la zone de dépôt incorporant la source plasma ayant un  
30 déplacement relatif.

Il peut être intéressant, par ailleurs, de déposer le revêtement non pas en une seule fois, mais par au moins deux étapes successives, ce qui semble favoriser la cristallisation de l'oxyde de titane sur toute l'épaisseur du revêtement lorsqu'on le choisit relativement épais.

De même, il est peut être intéressant de faire subir au revêtement à propriété photo-catalytique, un traitement thermique post-dépôt ou un traitement plasma, une fois le  $\text{TiO}_2$  formé, afin d'améliorer son taux de cristallisation. La température de traitement choisie peut en outre permettre de mieux contrôler le  
5   taux de cristallisation et la nature cristalline, anatase et/ou rutile, de l'oxyde.

Le procédé de dépôt objet de l'invention est intéressant car la source de plasma peut être suffisante pour apporter l'énergie thermique (sans à avoir à chauffer le substrat) suffisante à l'obtention des propriétés cristallographiques désirées au niveau de l'oxyde métallique déposé, sensiblement inférieure à 300  
10   °C pour un substrat verrier, sensiblement inférieure à 130 °C pour un substrat en matière plastique (par exemple en PMMA, polycarbonate, PEN). Dans ce cas, on interposera une couche barrière entre le substrat et la couche à propriété photo-catalytique.

Cependant, dans le cas d'un substrat de verre sodo-calcique, des  
15   recuits multiples et prolongés peuvent favoriser une atténuation de l'activité photocatalytique à cause d'une trop grande migration des alcalins du substrat vers la couche photoréactive. L'utilisation d'une couche barrière entre le substrat, s'il est en verre standard, et le revêtement, ou le choix d'un substrat de verre de composition adéquate, ou encore le choix d'un verre sodo-calcique dont la surface  
20   est désalcalinisée, permettent de s'affranchir de ce risque.

Selon une variante de l'invention, le revêtement comprend des additifs aptes à étendre le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, en évitant la recombinaison des porteurs de charge dans le matériau.

A titre d'exemple on utilise un substrat verrier transparent, clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ce  
25   type spécifique de verre. Le verre peut en outre ne pas être plan, mais bombé.

Selon un premier exemple de réalisation, une couche de  $\text{TiO}_2$  à partir de  $\text{TiCl}_4$  est déposée par décharge homogène fonctionnant à pression atmosphérique

30   La couche mince de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur un substrat verrier propre chauffé à une température de 260°C. Le mélange de gaz qui est introduit est constitué d'hélium (He) et d'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Les débits respectifs de ces gaz sont 14 slpm et 1 sccm. Le précurseur organométallique, le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ), est versée dans un bulleur de 0,5 l. Ce bulleur est chauffé à 10°C et un gaz

vecteur (He) est injecté dans le bulleur avec un débit de 140 sccm pour transporter les vapeurs organométalliques. A l'équilibre, la pression totale dans le réacteur est maintenue à  $1013 \text{ mbar} \pm 50 \text{ mbar}$ . Les électrodes, recouvertes d'une barrière diélectrique d'alumine ( $0.5 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ ), sont distance de 5 mm et elles  
5 sont alimentées avec une tension alternative sinusoïdale de 1.1 Volt efficace à une fréquence de 25 kHz. Dans ces conditions on obtient un dépôt homogène de  $\text{TiO}_2$ .

On obtient, dans les conditions de dépôt ci-dessus mentionnées, une couche mince de  $\text{TiO}_2$  de 220 nm d'épaisseur. Celle-ci possède une activité  
10 photo-catalytique.

Le test TAS (précision à 10% près) donne un  $K = 12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  avec une diminution de l'air du pic de 50% après une heure. Ce test est décrit par exemple dans la demande WO01/32578.

Une analyse par spectrométrie RAMAN montre que le  $\text{TiO}_2$  est cristallisé  
15 sous forme anatase.

Selon un deuxième exemple de réalisation, une couche de  $\text{TiO}_2$  à partir de TipT est déposée par décharge homogène fonctionnant à pression atmosphérique

La couche mince de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur un substrat verrier propre  
20 chauffé à une température de  $235^\circ\text{C}$ . Le mélange de gaz qui est introduit est constitué d'hélium (He) et d'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Les débits respectifs de ces gaz sont 11 slpm et 20 sccm. Le précurseur organométallique, le TipT (tétraisopropoxyde de titane), est versé dans un bulleur de 0,5 l. Ce bulleur est chauffé à  $50^\circ\text{C}$  et un gaz vecteur (He) est injecté dans le bulleur avec un débit de 500 sccm pour  
25 transporter les vapeurs organométalliques. A l'équilibre, la pression totale dans le réacteur est maintenue à  $1013 \text{ mbar} \pm 50 \text{ mbar}$ . Les électrodes, recouvertes d'une barrière diélectrique d'alumine ( $0.5 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ ), sont distance de 6 mm et elles sont alimentées avec une tension alternative sinusoïdale de 1.1 Volt efficace à une fréquence de 10 kHz.

30 Dans ces conditions, on obtient un dépôt homogène de  $\text{TiO}_2$ .

La couche mince ainsi déposée de  $\text{TiO}_2$  a une épaisseur de 260 nm et possède une activité photo-catalytique. Le test TAS (précision à 10% près) donne un  $K = 8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  avec une diminution de l'air du pic de 24 % après une heure.



De même une analyse RAMAN montre que le  $\text{TiO}_2$  est cristallisé sous forme rutile.

Selon un troisième exemple de réalisation, une couche de  $\text{TiO}_2$  à partir de  $\text{TiCl}_4$  est déposée par décharge homogène fonctionnant à pression atmosphérique. Les conditions de dépôt sont identiques à celles du premier exemple, la durée est diminuée de manière à obtenir une épaisseur de couche supérieure. Cette couche mince de  $\text{TiO}_2$  de 54 nm d'épaisseur et déposée dans les conditions de l'exemple 1 possède une activité photo-catalytique. Le test TAS (précision à 10% près) donne un  $K = 4.10^{-3} \text{ cm}^{-1}.\text{min}^{-1}$  avec une diminution de l'air du pic de 16% après une heure.

Des mesures optiques résumées dans le tableau ci-dessous, montrent que la couche n'est pas absorbante (l'absorption du verre nu étant comprise entre 1.5 et 2)

TL %	TE%	RL %	AL %		Pe	L*	a*	b*
68,75	70,76	29,54	1,71	558	3,05	61,3	-2,65	2,6

On pourra noter que les trois exemples de réalisation ont été réalisées sans interposition de couche barrière entre la couche de  $\text{TiO}_2$  et le substrat.

Selon un quatrième exemple de réalisation, la couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur un substrat verrier propre chauffé à une température de  $260^\circ\text{C}$ . Le mélange de gaz qui est introduit est constitué d'azote ( $\text{N}_2$ ) et d'oxygène ( $\text{O}_2$ ). Le débit d'azote est de 10 slpm avec 150 ppm d' $\text{O}_2$ . Le précurseur organométallique, le tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ), est versée dans un bulleur de 0,5 l. Ce bulleur est chauffé à  $10^\circ\text{C}$  et un gaz vecteur (He) est injecté dans le bulleur avec un débit de 140 sccm pour transporter les vapeurs organométalliques. A l'équilibre, la pression totale dans le réacteur est maintenue à  $1013 \text{ mbar} \pm 50 \text{ mbar}$ . Les électrodes, recouvertes d'une barrière diélectrique d'alumine ( $0.5 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ ), sont distance de 5 mm et elles sont alimentées avec une tension alternative sinusoïdale de 1.1 Volt efficace à une fréquence de 5 kHz. Dans ces conditions on obtient un dépôt homogène de  $\text{TiO}_2$  cristallisé sous forme anatase et présentant une activité photocatalytique de  $11.10^{-3} \text{ cm}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , l'épaisseur de la couche étant environ de 150 nm.

## REVENDICATIONS

1- Procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement à base de matériaux semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques, notamment d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques de manière à conférer des propriétés photocatalytiques audit revêtement, caractérisé en ce qu'on dépose le revêtement à propriété photocatalytique par dépôt chimique en phase gazeuse, notamment à partir d'un mélange de gaz comprenant au moins un précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, le dépôt étant assisté par une source plasma.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on injecte, parallèlement au mélange contenant le précurseur, au moins un gaz vecteur ou un mélange de gaz vecteurs choisi parmi l'air, l'azote, l'hélium, l'argon.

3- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange de gaz un agent oxydant ou un mélange d'agents oxydants.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange de gaz un agent réducteur ou un mélange d'agents réducteurs.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression réduite.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase de réaction et de dépôt s'effectue à pression atmosphérique.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on dépose préalablement au revêtement à propriété photocatalytique au moins une sous couche permettant d'apporter une autre fonctionnalité audit revêtement à propriété photocatalytique et/ou de renforcer lesdites propriétés dudit revêtement.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on incorpore au mélange gazeux comprenant au moins le précurseur organométallique et/ou un halogénure métallique dudit oxyde métallique, au moins un autre type de matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde amorphe ou partiellement cristallisé, par exemple un oxyde de silicium (ou mélange d'oxydes), de titane, d'étain, de zirconium, d'aluminium, de vanadium,

d'antimoine, de zinc, de nickel, de cobalt, éventuellement sous forme mixtes ou dopés .

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat au sein même de la décharge de plasma.

10 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on réalise le dépôt du revêtement à propriété photocatalytique sur le substrat hors de la décharge de plasma.

11 - Substrat à base verrière, céramique ou vitro-céramique, ou plastique muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriété photo-catalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme anatase, sous forme rutile, sous forme de brookite, ou sous forme d'un mélange d'anatase, de rutile, de brookite.

12 – Substrat selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'oxyde de titane cristallisé est sous forme de cristallites de taille moyenne comprise entre 0,5 et 60 nm, de préférence 1 à 50.

13 – Substrat selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le revêtement comporte également un matériau minéral, notamment sous forme d'un oxyde ou mélange d'oxydes amorphe ou partiellement cristallisé du type oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde d'étain, oxyde de zirconium, oxyde d'aluminium, oxyde de vanadium, oxyde d'antimoine, oxyde de zinc, oxyde de tungstène, oxyde de cobalt, oxyde de nickel.

14 - Substrat selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le revêtement comprend des additifs aptes à étendre le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, notamment en augmentant la bande d'absorption du revêtement et/ou en augmentant le nombre de porteurs de charges par dopage du réseau cristallin de l'oxyde ou par dopage de surface du revêtement et/ou en augmentant rendement et cinétique des réactions photocatalytiques, ou en évitant la recombinaison des porteurs de charge dans le matériau, en recouvrant au moins une partie du revêtement par un catalyseur.

15 - Substrat selon la revendication 14, caractérisé en ce que le réseau cristallin de l'oxyde de titane est dopé, notamment par au moins un des éléments métalliques ou non métalliques.

5 16 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est comprise entre 5 nm et 1 micron, de préférence de 5 à 100 nm.

17 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que l'activité photocatalytique du revêtement est d'au moins  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  mesurée à l'aide du test TAS.

10 18 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que la rugosité RMS du revêtement photocatalytique est comprise entre 2 et 20 nm, notamment entre 5 et 20 nm.

15 19 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que la réflexion lumineuse du revêtement photocatalytique est inférieure à 30 %, de préférence inférieure ou égale à 20 % avec une couleur neutre.

20 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que l'absorption du revêtement photocatalytique est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5 % .

20 21- Substrat selon l'une des revendications 11 à 19, caractérisé en ce qu'il est disposé sous le revêtement à propriété photocatalytique au moins une couche mince à fonction anti-statique, thermique, optique, ou faisant barrière à la migration des alcalins provenant du substrat .

25 22 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction anti-statique, éventuellement à polarisation contrôlée, et/ou thermique et/ou optique est à base de matériau conducteur du type métal ou du type oxyde métallique dopé tel que ITO,  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ,  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ,  $\text{ZnO:In}$ ,  $\text{ZnO:F}$ ,  $\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{ZnO:Sn}$  ou oxyde métallique sous-stoechiométrique en oxygène comme  $\text{SnO}_{2-x}$  ou  $\text{ZnO}_{2-x}$  avec  $x < 2$ .

30 23 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction optique est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes dont l'indice de réfraction est intermédiaire entre celui du revêtement et celui du substrat, notamment choisi(s) parmi les oxydes suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ou à base d'oxycarbure ou d'oxynitride de silicium, ou d'oxydes mixtes à base d'un

mélange de matériau à haut indice de réfraction avec un matériau à bas indice de réfraction.

24 - Substrat selon la revendication 21, caractérisé en ce que la couche mince à fonction de barrière aux alcalins est à base d'oxyde, de nitrure, d'oxynitrure ou d'oxycarbure de silicium, d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  :F ou de nitrure d'aluminium, de  $\text{SnO}_2$  ou de nitrure de silicium.

25 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est transparent, plat ou bombé.

26 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est un substrat verrier.

27 - Substrat selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé en ce que le substrat est à un substrat à base de polymère, notamment PMMA, de polycarbonate, de PEN

28 - Vitrage « anti-salissures et/ou anti-buée », monolithique, multiple du type double-vitrage ou feuilleté incorporant un substrat selon l'une quelconque des revendications 11 à 27 en vue de la fabrication d'un vitrage « auto-nettoyant », anti-buée et/ou anti-salissures, du type salissures organiques et/ou minérales, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière ou latéraux d'automobile, trains, avions, ou vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrines, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, ou des miroirs, écrans de télévision, vitrages à absorption variable commandée électriquement, de cellules photovoltaïques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001673

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 738 813 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 21 March 1997 (1997-03-21) cited in the application	11-13, 21-26, 28
Y	the whole document	7, 8, 20, 27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 19, 5 June 2001 (2001-06-05) -& JP 2001 046884 A (NAGASAKI PREFECTURE), 20 February 2001 (2001-02-20)	1, 3, 5, 9, 11, 16
Y	abstract; figure 2	7, 8, 10, 14, 15, 17-19
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2004

Date of mailing of the international search report

27/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuft, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001673

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 08, 5 August 2002 (2002-08-05) -& JP 2002 119864 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 23 April 2002 (2002-04-23) abstract	1-5,9
X	----- DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 2 June 2003 (2003-06-02), JHIN J ET AL: "Effect of Plasma Pretreatment of Soda-Lime Glass on the Preferred Orientation of TiO2 Prepared by PECVD" XP002290214 Database accession no. E2003427685053 abstract & IEEE INT CONF PLASMA SCI; IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SCIENCE 2003, 2 June 2003 (2003-06-02), page 290,	1,11,25, 26
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 8 253322 A (RES DEV CORP OF JAPAN), 1 October 1996 (1996-10-01) abstract	1,6
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 03, 31 March 1997 (1997-03-31) & JP 8 313705 A (SEIKO EPSON CORP), 29 November 1996 (1996-11-29) abstract	14,15
Y	----- WO 00/75087 A (HURST SIMON JAMES ; PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES ANDREAS MA) 14 December 2000 (2000-12-14) page 4, line 3 - line 4; tables 2,3	17,19
Y	----- US 2002/041967 A1 (HATANAKA YOSHINORI ET AL) 11 April 2002 (2002-04-11) paragraph '0029! - paragraph '0030!; figure 8	10
Y	----- US 6 027 766 A (GREENBERG CHARLES B ET AL) 22 February 2000 (2000-02-22) claims 15,22	27
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 04, 4 August 2002 (2002-08-04) & JP 2001 335343 A (CENTRAL GLASS CO LTD), 4 December 2001 (2001-12-04) abstract	18
	----- -/--	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001673

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BADAWY W A: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TiO <sub>2</sub> /SB THIN FILMS FOR SOLAR ENERGY APPLICATIONS" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 28, no. 4, 1993, pages 293-303, XP000328397 ISSN: 0927-0248 figure 1	20
E	WO 2004/061155 A (GILLETTE GREGORY RONALD ; IACOVANGELO CHARLES (US); SCHAEPKENS MARC (U) 22 July 2004 (2004-07-22) page 1, line 7 - page 6, line 30	1-3,5,7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001673

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2738813	A	21-03-1997	FR 2738813 A1	21-03-1997
			AT 210097 T	15-12-2001
			AU 7087596 A	01-04-1997
			BR 9610604 A	17-02-1999
			CZ 9800784 A3	12-08-1998
			DE 29624343 U1	29-05-2002
			DE 29624395 U1	16-01-2003
			DE 69617705 D1	17-01-2002
			DE 69617705 T2	08-08-2002
			DK 850204 T3	02-04-2002
			EP 1132351 A1	12-09-2001
			EP 0850204 A1	01-07-1998
			ES 2168506 T3	16-06-2002
			WO 9710186 A1	20-03-1997
			JP 11512337 T	26-10-1999
			PL 325527 A1	03-08-1998
			PT 850204 T	31-05-2002
			TR 9800459 T1	22-06-1998
			US 2002071956 A1	13-06-2002
			US 6103363 A	15-08-2000
			US 2002110638 A1	15-08-2002
			US 2002136934 A1	26-09-2002
			US 2002119307 A1	29-08-2002
			US 2002150681 A1	17-10-2002
			US 2003207028 A1	06-11-2003
			US 6326079 B1	04-12-2001
			US 2004216487 A1	04-11-2004
			US 2002028361 A1	07-03-2002
JP 2001046884	A	20-02-2001	NONE	
JP 2002119864	A	23-04-2002	NONE	
JP 8253322	A	01-10-1996	NONE	
JP 8313705	A	29-11-1996	NONE	
WO 0075087	A	14-12-2000	AU 775906 B2	19-08-2004
			AU 5092400 A	28-12-2000
			BR 0011382 A	05-03-2002
			CA 2375662 A1	14-12-2000
			CN 1354732 T	19-06-2002
			CZ 20014395 A3	17-09-2003
			EA 4759 B1	26-08-2004
			EP 1198431 A1	24-04-2002
			EP 1254870 A2	06-11-2002
			WO 0075087 A1	14-12-2000
			HU 0203433 A2	28-04-2003
			JP 2003501338 T	14-01-2003
			MX PA01012578 A	10-09-2003
			PL 352478 A1	25-08-2003
			TR 200103541 T2	21-06-2002
			US 2003064231 A1	03-04-2003
			ZA 200109801 A	28-02-2003
US 2002041967	A1	11-04-2002	JP 2002105641 A	10-04-2002
			US 2002192395 A1	19-12-2002

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6027766	A	22-02-2000	AT 233230 T 15-03-2003
		AU 737164 B2 09-08-2001	
		AU 6698698 A 12-10-1998	
		BR 9808337 A 16-05-2000	
		CA 2283222 A1 24-09-1998	
		CN 1131183 B 17-12-2003	
		DE 69811640 D1 03-04-2003	
		DE 69811640 T2 16-10-2003	
		DK 966409 T3 16-06-2003	
		EP 0966409 A1 29-12-1999	
		ES 2195323 T3 01-12-2003	
		HK 1028014 A1 24-09-2004	
		HU 0001814 A2 28-09-2000	
		ID 23383 A 20-04-2000	
		JP 2000513695 T 17-10-2000	
		PL 335736 A1 08-05-2000	
		PT 966409 T 30-06-2003	
		SK 119299 A3 11-12-2000	
		TR 9902245 T2 21-11-2000	
		US 2002114945 A1 22-08-2002	
		US 2002155299 A1 24-10-2002	
		WO 9841480 A1 24-09-1998	
		US 2003027000 A1 06-02-2003	
		US 2003039843 A1 27-02-2003	
		US 6413581 B1 02-07-2002	
		US 2003235695 A1 25-12-2003	
		US 6054227 A 25-04-2000	
JP 2001335343	A	04-12-2001	NONE
WO 2004061155	A	22-07-2004	US 2004121164 A1 24-06-2004
		WO 2004061155 A1 22-07-2004	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/001673

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C23C16/40

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 738 813 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 21 mars 1997 (1997-03-21) cité dans la demande	11-13, 21-26, 28
Y	le document en entier	7, 8, 20, 27
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 19, 5 juin 2001 (2001-06-05) -& JP 2001 046884 A (NAGASAKI PREFECTURE), 20 février 2001 (2001-02-20)	1, 3, 5, 9, 11, 16
Y	abrégé; figure 2	7, 8, 10, 14, 15, 17-19

---  
-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001673

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 08, 5 août 2002 (2002-08-05) -& JP 2002 119864 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 23 avril 2002 (2002-04-23) abrégé	1-5,9
X	----- DATABASE COMPENDEX 'Online! ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 2 juin 2003 (2003-06-02), JHIN J ET AL: "Effect of Plasma Pretreatment of Soda-Lime Glass on the Preferred Orientation of TiO2 Prepared by PECVD" XP002290214 Database accession no. E2003427685053 abrégé & IEEE INT CONF PLASMA SCI; IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SCIENCE 2003, 2 juin 2003 (2003-06-02), page 290,	1,11,25, 26
X	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 février 1997 (1997-02-28) & JP 8 253322 A (RES DEV CORP OF JAPAN), 1 octobre 1996 (1996-10-01) abrégé	1,6
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 03, 31 mars 1997 (1997-03-31) & JP 8 313705 A (SEIKO EPSON CORP), 29 novembre 1996 (1996-11-29) abrégé	14,15
Y	----- WO 00/75087 A (HURST SIMON JAMES ; PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES ANDREAS MA) 14 décembre 2000 (2000-12-14) page 4, ligne 3 - ligne 4; tableaux 2,3	17,19
Y	----- US 2002/041967 A1 (HATANAKA YOSHINORI ET AL) 11 avril 2002 (2002-04-11) alinéa '0029! - alinéa '0030!; figure 8	10
Y	----- US 6 027 766 A (GREENBERG CHARLES B ET AL) 22 février 2000 (2000-02-22) revendications 15,22	27
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 04, 4 août 2002 (2002-08-04) & JP 2001 335343 A (CENTRAL GLASS CO LTD), 4 décembre 2001 (2001-12-04) abrégé	18
	----- -/--	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001673

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BADAWY W A: "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TIO <sub>2</sub> /SB THIN FILMS FOR SOLAR ENERGY APPLICATIONS" SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 28, no. 4, 1993, pages 293-303, XP000328397 ISSN: 0927-0248 figure 1	20
E	WO 2004/061155 A (GILLETTE GREGORY RONALD ; IACOVANGELO CHARLES (US); SCHAEPKENS MARC (U) 22 juillet 2004 (2004-07-22) page 1, ligne 7 - page 6, ligne 30	1-3,5,7

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001673

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2738813	A	21-03-1997	FR 2738813 A1	21-03-1997
			AT 210097 T	15-12-2001
			AU 7087596 A	01-04-1997
			BR 9610604 A	17-02-1999
			CZ 9800784 A3	12-08-1998
			DE 29624343 U1	29-05-2002
			DE 29624395 U1	16-01-2003
			DE 69617705 D1	17-01-2002
			DE 69617705 T2	08-08-2002
			DK 850204 T3	02-04-2002
			EP 1132351 A1	12-09-2001
			EP 0850204 A1	01-07-1998
			ES 2168506 T3	16-06-2002
			WO 9710186 A1	20-03-1997
			JP 11512337 T	26-10-1999
			PL 325527 A1	03-08-1998
			PT 850204 T	31-05-2002
			TR 9800459 T1	22-06-1998
			US 2002071956 A1	13-06-2002
			US 6103363 A	15-08-2000
			US 2002110638 A1	15-08-2002
			US 2002136934 A1	26-09-2002
			US 2002119307 A1	29-08-2002
			US 2002150681 A1	17-10-2002
			US 2003207028 A1	06-11-2003
			US 6326079 B1	04-12-2001
			US 2004216487 A1	04-11-2004
			US 2002028361 A1	07-03-2002
JP 2001046884	A	20-02-2001	AUCUN	
JP 2002119864	A	23-04-2002	AUCUN	
JP 8253322	A	01-10-1996	AUCUN	
JP 8313705	A	29-11-1996	AUCUN	
WO 0075087	A	14-12-2000	AU 775906 B2	19-08-2004
			AU 5092400 A	28-12-2000
			BR 0011382 A	05-03-2002
			CA 2375662 A1	14-12-2000
			CN 1354732 T	19-06-2002
			CZ 20014395 A3	17-09-2003
			EA 4759 B1	26-08-2004
			EP 1198431 A1	24-04-2002
			EP 1254870 A2	06-11-2002
			WO 0075087 A1	14-12-2000
			HU 0203433 A2	28-04-2003
			JP 2003501338 T	14-01-2003
			MX PA01012578 A	10-09-2003
			PL 352478 A1	25-08-2003
			TR 200103541 T2	21-06-2002
			US 2003064231 A1	03-04-2003
			ZA 200109801 A	28-02-2003
US 2002041967	A1	11-04-2002	JP 2002105641 A	10-04-2002
			US 2002192395 A1	19-12-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001673

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6027766	A	22-02-2000	AT 233230 T	15-03-2003
			AU 737164 B2	09-08-2001
			AU 6698698 A	12-10-1998
			BR 9808337 A	16-05-2000
			CA 2283222 A1	24-09-1998
			CN 1131183 B	17-12-2003
			DE 69811640 D1	03-04-2003
			DE 69811640 T2	16-10-2003
			DK 966409 T3	16-06-2003
			EP 0966409 A1	29-12-1999
			ES 2195323 T3	01-12-2003
			HK 1028014 A1	24-09-2004
			HU 0001814 A2	28-09-2000
			ID 23383 A	20-04-2000
			JP 2000513695 T	17-10-2000
			PL 335736 A1	08-05-2000
			PT 966409 T	30-06-2003
			SK 119299 A3	11-12-2000
			TR 9902245 T2	21-11-2000
			US 2002114945 A1	22-08-2002
			US 2002155299 A1	24-10-2002
			WO 9841480 A1	24-09-1998
			US 2003027000 A1	06-02-2003
			US 2003039843 A1	27-02-2003
			US 6413581 B1	02-07-2002
			US 2003235695 A1	25-12-2003
			US 6054227 A	25-04-2000
JP 2001335343	A	04-12-2001	AUCUN	
WO 2004061155	A	22-07-2004	US 2004121164 A1	24-06-2004
			WO 2004061155 A1	22-07-2004